Ueber

einen Anthracenrückstand.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

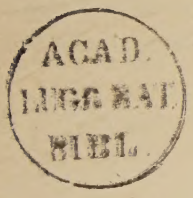
zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.



Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Rudolf Kohn**

aus Memmingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. August 1910.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

München 1910

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

Dem Andenken seiner teuren Eltern
und seinen lieben Geschwistern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0072

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. G. Schultz für seine wertvollen Ratschläge und seine tätige Anteilnahme meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Verzeichnis der Literaturquellen mit ihren Abkürzungen.

A. = Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
Ch. I. = Chemische Industrie.
J. = Jahresberichte der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
M. = Monatshefte für Chemie.
Soc. = Journal of the chemical Society of London.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.

Einleitung.

Die völlige chemische Reinigung einiger Gramme Anthracen macht bekanntlich im Laboratorium keine übermäßigen Schwierigkeiten; anders in der Technik, wo es sich um Tausende von Kilogramm handelt, die hernach in Alizarin und neuerdings auch in noch viele andere wertvolle Farbstoffe übergeführt werden.[1])

Das Rohanthracen, wie es sich nämlich direkt aus den hochsiedenden Anteilen der Teeröle in festen, kristallinischen Massen abscheidet, enthält noch eine große Anzahl fremdartiger Kohlenstoffverbindungen, die der Verarbeitung desselben zu Alizarin und verwandten Farbstoffen mehr oder weniger hinderlich sind. Ein Teil derselben kann ziemlich leicht durch Umkristallisieren aus Benzol, Benzin, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln entfernt, d. h. das Rohanthracen kann angereichert werden, insofern gewisse seiner Begleiter in den erwähnten Mitteln leichter löslich sind als es selbst.

Dieser Weg der Anreicherung führt aber nur unter recht namhaften Verlusten zur Gewinnung eines wirklich hochprozentigen Anthracens, andererseits sind die genannten Lösungsmittel wegen ihrer Kostspieligkeit, ihrer zu hohen Flüchtigkeit und ihrer Feuergefährlichkeit in der Praxis kaum gebraucht worden. Vielmehr wendete man ganz allgemein ein Produkt an,[2]) welches in der Teerdestillation selbst erhalten wird, nämlich die „Auflösungsnaphta“ (solvent naphta).

In dieser Naphta ist namentlich das Phenanthren viel leichter löslich als das Anthracen. In England wird jedoch

---

[1]) Vgl. Lassar-Cohn, 3. Aufl., 121.

[2]) Vgl. Lunge-Köhler, Bd. I, 444.

auch häufig Petroleumäther[1]) von nicht über 90° Siedepunkt verwendet; der bei 100° siedende löst schon zuviel Anthracen auf. Auch Kreosotöl wird zuweilen, und zwar mit großem Nutzen verwendet.

Man erhält beim Waschen mit Naphta ein Produkt von mindestens 45—50%, bei gehöriger Umsicht aber von mehr als 50%.

In einer der größten englischen Fabriken wäscht man erst mit roher solvent naphta, dann noch einmal mit Petroleumäther und soll dadurch auf 56—60% Anthracen kommen.

C. Caspers[2]) ließ sich folgendes Verfahren zur Reinigung von Anthracen patentieren. Das gut gepreßte rohe Anthracen wird mit seinem eigenen Gewichte Paraffinöl bei 12—51° vermengt, wobei Naphtalin, Phenol, Kresol etc. in Lösung gehen. Der Bodensatz wird mehrmals mit Paraffinöl und zuletzt mit methyliertem Alkohol gewaschen, gepreßt und bei 100° getrocknet. Das Produkt soll dann 85—90% bei 190° schmelzendes Anthracen enthalten.

P. Curie[3]) behauptet, daß man eine größere Ausbeute an Anthracen erhalten könne, wenn man den Teerölen vor der Destillation Schwefel zusetze. Dabei entwickle sich reichlich Schwefelwasserstoffgas.

Noch schlimmer ist, daß in solchem Anthracen der lästige Begleiter desselben, das Karbazol verbleibt, weil dasselbe in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ebenso schwer wie das Anthracen löslich ist. Um das Karbazol zu entfernen, verfuhr man am sichersten so, daß man das Rohanthracen über Ätzkali destillierte,[4]) wobei es an letzteres gebunden zurückbleibt, indem es als Imid mit diesem zu einem Kaliumsalz zusammentritt.

Diese Entfernung des Karbazols war ein recht unbequemes und kostspieliges Verfahren. Daher erschien gerade das Aufsuchen

---

[1]) Wagner-Fischers Jahresbericht 1879, S. 1068.

[2]) Engl. Patent vom 9. Mai 1873.

[3]) Engl. Patent, Chem. News 31, 175.

[4]) Auerbach, Das Anthracen, 2. Aufl., S. 11. Wagners Jahresbericht 1879, S. 1069.

eines Kristallisationsmittels, in dem namentlich das Karbazol gelöst blieb, während das Anthracen sich wieder ausschied, eine sehr lohnende Aufgabe.

Remy und Ehrhardt[1]) haben geglaubt, in der Ölsäure, einem gewiß schon ungewöhnlichen Mittel, das entsprechende Lösungsmittel gefunden zu haben.

Sie reinigen das Anthracen mit Ölsäure folgender Art: 100 kg Rohanthracen werden in 150 kg Ölsäure, welche auf 100—120° erwärmt wird, unter beständigem Rühren eingetragen, bis sich nahezu alles gelöst hat. Nach dem Erkalten hat sich das vorhandene Anthracen in kristallinische Formen nebst relativ geringen Mengen verwandter Körper abgeschieden. Die Ölsäure, welche den größten Teil der Verunreinigungen in Lösung hält, wird durch Filtrieren oder Zentrifugieren in Pressen nahezu vollständig entfernt, und die Preßkuchen werden entweder durch Behandlung mit Alkali oder durch Extraktion von den letzten Spuren anhängenden Öles befreit. Das in beiden Fällen hinterbleibende gelblich oder grünlich weiße, lockere Pulver ist das gereinigte Anthracen.

Auf ein anderes Verfahren entnahm die Chemische Fabriks-Aktiengesellschaft in Hamburg[2]) ein Patent.

Während man nach den bisherigen Verfahren das Rohanthracen höchstens auf einen Gehalt von 40 bis 50% bringen konnte, gelingt es durch geeignete Lösungsmittel, die sämtlichen Begleiter des Anthracens, auch, was besonders wichtig ist und bisher nicht erreicht werden konnte, das Karbazol, zu entfernen. Ein solches Lösungsmittel ist das Basengemisch aus leichtem Steinkohlenteeröl, bei dem auch ein gewisser Gehalt an Benzol nicht schädlich ist. Man behandelt in einem mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen Kessel ein Teil Rohanthracen mit eineinhalb bis zwei Teilen Basengemisch. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskristallisierte Anthracen durch Filtrieren und Schleudern von der Mutterlauge getrennt. Statt der Pyridinbasen eignen sich in gleicher Weise auch die höhersiedenden

[1]) D. R.-P. Nr. 38417.

[2]) D. R.-P. Nr. 42053; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 60.

Anilin- und Chinolinbasen, welche man zweckmäßig mit dem gleichen Volumen Schwerbenzol (solvent naphta) verdünnt. Ein Rohanthracen von 33% Reingehalt gibt bei der Behandlung mit Pyridinbasen ein solches von 80%, mit einem Gemisch von Anilin und Solvent-Naphta ein solches von 75%.

Ein neueres Verfahren der Farbenfabriken, vormals Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld[1]) basiert auf dem Umstand, daß die Begleiter des Rohanthracens leicht löslich in flüssiger, schwefliger Säure sind, während das Anthracen darin sehr schwer löslich ist. Übergießt man z. B. ein Rohanthracen von 30% Gehalt an reinem Anthracen mit dem gleichen Gewicht flüssiger, schwefliger Säure und filtriert, so geht fast die Hälfte des angewandten Rohanthracens in Lösung. Der Filterrückstand ergibt nach dem Verdunsten der schwefligen Säure einen Reingehalt von etwa 50%. Das Filtrat erhält nach dem Abtreiben der schwefligen Säure einen Rückstand mit nur etwa 2% Anthracen. Noch günstiger wirkt ein größerer Überschuß an schwefliger Säure, da in diesem Falle nicht mehr viel Anthracen in Lösung geht, dagegen der Reingehalt des gewaschenen Produktes bedeutend steigt, z. B. bei der Anwendung der vierfachen Menge schwefliger Säure auf 70—80%.

Die technische Ausführung des Verfahrens bietet wenig Schwierigkeiten. In einem schmiedeeisernen, mit Rührwerk versehenen Zylinder werden 600 kg Rohanthracen gebracht und nach gutem Verschluß 2400 kg schweflige Säure hinzugedrückt, wobei die Luft aus dem Kessel abgesaugt wird. Nach der Einwirkung wird die Reaktionsmasse durch ihren eigenen Druck (3—6 Atm.) in einen eisernen, mit Dampfmantel versehenen Filterturm gedrückt, wo das gereinigte Anthracen zurückbleibt. Die Mutterlauge wird in einem Kessel gesammelt, aus welchem die schweflige Säure abdestilliert, durch Kühlschlangen geleitet und durch einen Kompressor wieder verflüssigt wird.[2])

---

[1]) D. R.-P. Nr. 68474, Chem. Ind. 1893, S. 283; Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 306.

[2]) Vgl. W. Grillo und M. Schröder, D. R.-P. Nr. 50360.

In ihrem neuesten Verfahren[1]) empfehlen dieselben Farbenfabriken als Lösungsmittel für die Verunreinigungen des Rohanthracens das Aceton resp. die hochsiedenden Acetonöle.

560 g Rohanthracen werden in einem geschlossenen, mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen Zylinder mit 750 kg Aceton oder der gleichen Menge Acetonöl oder eines höheren Homologen des Acetons, wie Methyläthylketon u. dgl. angerührt und während einer Stunde auf 60° Celsius gehalten. Nach dieser Zeit läßt man erkalten, filtriert das ausgeschiedene Anthracen ab und wäscht es auf dem Filter mit 375 kg Aceton nach. Das zum Auswaschen benutzte Aceton wird später zu einem neuen Reinigungsprozeß verwendet, während dasjenige aus der ersten Mutterlauge durch Destillation wieder gewonnen wird. Das auf dem Filter zurückbleibende Anthracen wird in üblicher Weise gepreßt und getrocknet. Bei Anwendung eines 34—35%igen Rohanthracens wird auf diese Weise mit größerer Leichtigkeit ein Anthracen mit 82% Reingehalt gewonnen, während der nach dem Abdestillieren des Acetons aus der Mutterlauge verbleibende Rückstand nur wenige Prozent Anthracen enthält.

Für die Reinigung des Rohanthracens zum Zweck der Alizarinfabrikation kommen heute fast nur die Verfahren der Farbenfabriken vormals Bayer & Co. Elberfeld und der Chemischen Fabrik A.-G. in Hamburg in Betracht.

Der mir zur Untersuchung überlassene Anthracenrückstand wurde nach dem Reinigungsverfahren der zuletzt genannten Aktiengesellschaft erhalten.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 78861; Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, S. 91.

Das Material.

Als Material zur Gewinnung reiner aromatischer Verbindungen stand mir zur Verfügung: Ein abgestumpfter Kegel eines bei der Reinigung des Rohanthracens mittels der Pyridinbasen und Abdestillieren der letzteren erhaltenen Rückstandes der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Derselbe hatte ein Gewicht von ca. 40 kg und zeigte grauschwarzes Aussehen, sowie blättrige Struktur. Von diesem Ausgangsmaterial unterwarf ich 120 g einer oberflächlichen Destillation und fing die einzelnen Fraktionen innerhalb 20° auf. Die erhaltene Siedeanalyse ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Tabelle 1.

Fraktion	Temperatur	Übergegangene Mengen in g	%	Bemerkungen
F_0	unter 300°	13	10,9	Das übergehende Öl erstarrte zu einer gelblichweißen Masse
F_1	300—320°	50	41,6	Farbe: gelb
F_2	320—340°	33	27,5	Farbe: gelb
Rückstand	über 340°	24	20,0	—

Die Tabelle ließ vermuten, daß die Hauptmengen der nachzuweisenden Kohlenstoffverbindungen innerhalb der Fraktionen F_1 und F_2 zu suchen sind und daß oberhalb und unterhalb derselben, aromatische Verbindungen nur in geringerer Menge erhalten werden können.

Die einzelnen Fraktionen wurden wiederholt destilliert und die erhaltenen Produkte schließlich aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Es ergaben sich wohl schön kristallisierte gelblichweiße Blättchen, aber es gelang auf diese Weise nicht, chemisch reine Kohlenwasserstoffe zu gewinnen und so einen Einblick in die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zu erhalten.

Verarbeitung des Ausgangsmaterials.

G. Krämer und R. Weißgerber[1]) machten schon die Beobachtung, daß sich dem Bemühen, das in den festen Ausscheidungen der hochsiedenden Teeröle enthaltene Gemisch von Körpern sehr verschiedenen Charakters zu entwirren oder die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe rein abzuscheiden, große Schwierigkeiten entgegenstellen.

Eine oberflächliche Reinigung läßt sich zwar durch fraktionierte Destillation und Behandeln der Fraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln leicht erreichen; sobald es sich aber um die Gewinnung reiner chemischer Individuen handelt, werden die Hindernisse größer und größer und es bietet sich schließlich nur noch das mühsame Verfahren der partiellen Fällungen in Form von Pikraten oder das der Rückbildungen aus gewissen Derivaten der einzelnen Kohlenwasserstoffe.

Ich versuchte deshalb auf einem anderen Wege das Ziel zu erreichen und machte von der bereits einleitend erwähnten Eigenschaft des Karbazols, mit Ätzkali[2]) ein Kaliumsalz zu bilden, Gebrauch, um durch eine Kalischmelze[3]) den größten Teil des Karbazols von den übrigen Kohlenwasserstoffen zu trennen.

Da nun bekanntlich die Homologen des Karbazols, sowie das Fluoren[4]) und dessen Homologen bei der Schmelze mit Ätzkali dieselbe Umsetzung erleiden wie das Karbazol, so gelingt es durch einen Schmelzprozeß[5]) bereits eine, wenn auch nicht quantitative Trennung obengenannter Kohlenwasserstoffe herbeizuführen und deren Anwesenheit oder Nichtvorhandensein durch weitere Analyse festzustellen.

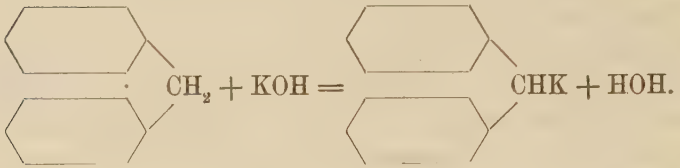
Die chemischen Vorgänge, die beim Schmelzen mit Ätzkali stattfinden, sind für Karbazol (I.) und Fluoren (II.) aus folgenden Formeln zu erkennen:

---

[1]) Chem. Ber. XXXIV, II, 1662. [2]) Vgl. A. 202, 20.
[3]) Patentbl. 21, 868, D. R.-P. 111359, 8/4, 99.
[4]) Chem. Ber. XXXIV, 1901, II, 1659.
[5]) Vgl. Lunge, Ind. des Steinkohlenteers, 1888, 272.

I.

II.



Zur Herstellung des Fluoren- bzw. Karbazolkaliums[1]) bedient man sich zweckmäßig einer mit Rührwerk versehenen gußeisernen Blase, in welcher berechnete Mengen Fluoren bzw. Karbazol (fluoren- bzw. karbazolhaltiges Material) und Kali bei einer im Innern der Blase (an einem in die hohle Welle eingeführten Thermometer) beobachteten Temperatur von 270—290° zusammengeschmolzen werden. Unter lebhaftem Umrühren erhitzt man, bis die Abspaltung von Wasserdämpfen, welche gleichzeitig etwas unangegriffenen Kohlenwasserstoff mit sich führen, nachgelassen hat, läßt hierauf erkalten und trennt mechanisch die oben befindliche erstarrte Schicht nicht mit dem Kali verbundenen Kohlenwasserstoffs, welches sich leicht loslöst von der darunterliegenden Schicht von Fluoren- bzw. Karbazolkalium.

Ich habe verschiedene Kalischmelzen gemacht und daraus ersehen, daß es unvorteilhaft ist, während des Schmelzprozesses lebhaft umzurühren, wie der oben angeführte Bericht besagt, da man hiebei regelmäßig bei der unteren Schicht eine körnige Oberfläche erhält, die sich schwer von der darüberliegenden trennen läßt, während bei langsamen gleichmäßigem Umrühren die Oberfläche der unteren Schicht vollständig eben wird, was eine beinahe quantitative Trennung beider Schichten ermöglicht.

[1]) Chem. Ber. XXXIV, II, 1662.

Schmelzen des Ausgangsmaterials mit Kali.

I. Kalischmelze.

1000 g Rohmaterial wurden mit 200 g Ätzkali bei einer Temperatur von ca. 280° etwa 3 Stunden in dem oben angegebenen Rührapparat zusammengeschmolzen. Es bildete sich:

1. eine obere Schicht (von Kali unangegriffener Kohlenwasserstoff) und zwar 520 g (43,33%);
2. eine untere Schicht (von Kali angegriffener Kohlenwasserstoff) und zwar 660 g (55,00%).

Die untere Schicht enthält auch das überschüssige Kali. Als Abdichtung verwendete ich bei Schmelze I Korkplatten und erzielte eine ziemlich günstige Ausbeute. Die obere Schicht bildete eine braune, leicht zerbröckelnde Maße, von grünlichschimmernder Oberfläche, die untere Schicht war schwarz, glänzend und spröd.

Bei einer zweiten Kalischmelze, deren Mengenverhältnisse und Art der Ausführung genau wie bei I waren, verwendete ich als Abdichtung Asbestplatten.

II. Kalischmelze.

1000 g Rohprodukt wurden mit 200 g Ätzkali zusammengeschmolzen:

1. obere Schicht 507 g (42,25%),
2. untere Schicht 603 g (50,25%).

Ein Vergleich der Ausbeuten beider Schmelzen zeigt, daß die Abdichtung mittels Kork der mit Asbest entschieden vorzuziehen ist, durch Korkabdichtung werden auch die bei der Asbestabdichtung entweichenden, scharf riechenden Kohlenwasserstoffdämpfe vermieden, welche belästigend wirken und eine Schmelze außerhalb des Abzugs kaum gestatten.

Um nun aus den oberen Schichten die sich mit KOH verbindenden Kohlenwasserstoffe möglichst zu entfernen, habe ich aus den vorangehenden Schmelzen I und II die oberen Schichten abermals mit der entsprechenden Menge Ätzkali zusammengeschmolzen.

III. Schmelzen der beiden oberen Schichten von I und II mit KOH.

1. Angewandte Mengen der beiden oberen Schichten 943 g.
2. „ „ Ätzkali 200 g.
3. Erhaltene Mengen der oberen Schicht 885 g (77,43 %).
4. „ „ „ unteren „ 235 g (20,56 %).

Die obere Schicht der Schmelze III hatte das Aussehen der entsprechenden Schichten von I und II. Die untere Schicht zeigte chloritschieferartiges Aussehen und war mit einer etwa 2 mm dicken Decke unverbrauchten KOH überschichtet.

Isolierung von Kohlenwasserstoffen aus der oberen Schicht.

Zur Gewinnung chemisch reiner Kohlenwasserstoffe aus der oberen Schicht habe ich einen Teil derselben von 10 zu 10 Grad fraktioniert destilliert. Um die Grenzen innerhalb dieser 10 Grade genauer zu ziehen, unterwarf ich die erhaltenen Fraktionen noch zweimal einer erneuten fraktionierten Destillation, derart, daß ich F_1 bis 310° destillierte und das Destillat in einer Porzellanschale T_1 sammelte; alsdann erhitzte ich nicht weiter, sondern setzte zum Rückstand von F_1 noch Fraktion F_2 hinzu, destillierte wiederum das bis 310° übergehende in Schale T_1, das Destillat von 310—320° brachte ich in Schale T_2; zum Rückstand von F_2 gab ich Fraktion F_3 u. s. f., so daß sich innerhalb der einzelnen Fraktionen die Mengenverhältnisse wesentlich änderten, was aus den folgenden Tabellen und Destillationskurven deutlich sichtbar ist.

Die Destillationsbedingungen waren:

1. Anwendung eines gewöhnlichen Destillationskolbens mit 12 mm weitem, tief angesetzten Kondensationsrohr.
2. Thermometer nur teilweise i. D.
3. Menge des ausfliessenden Öles: 1 Tropfen pro Sekunde.

Das Kondensationsrohr muß möglichst kurz gewählt werden, da das übergehende Öl sofort zu einer festen Masse erstarrt und dadurch leicht ein Verstopfen des Rohres veranlassen würde, aus

demselben Grunde erwies es sich als praktisch, Kolben anzuwenden, deren 12 mm weites Kondensationsrohr 2—3 cm von der Kugel entfernt, angebracht war.

Fraktionierte Destillation der oberen Schicht.

I.

478 g der oberen Schicht wurden fraktioniert destilliert und die einzelnen Fraktionen innerhalb 10 Grade aufgefangen. Die erhaltenen Mengen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2.

Thermometer bis Teilstrich 50° i. D. Siehe Dest.-Kurve I.

Fraktion	Temperatur	Tara	g	Tara und Substanz	g	Substanz	g
F_1	300—310°	T_1	52	$T_1 + S_1$	72	S_1	20
F_2	310—320°	T_2	52	$T_2 + S_2$	117	S_2	65
F_3	320—330°	T_3	54	$T_3 + S_3$	191	S_3	137
F_4	330—340°	T_4	57	$T_4 + S_4$	207	S_4	150
F_5	340—350°	T_5	58	$T_5 + S_5$	96	S_5	38

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Destillation genau bei 300° beginnt, daß die übergehenden Mengen bis 340° wesentlich an Größe zunehmen und bei dieser Temperatur ihren Höhepunkt erreichen. F_5 ergab nur mehr einen geringen Teil, während der Rückstand über 350° 62 g betrug. Letzterer wird zur Isolierung von Kohlenwasserstoffen später verarbeitet.

Was die Farbentönung anlangt, so zeigte sich innerhalb 20° eine deutliche Vertiefung nach oben.

F_1 zeigte gelblich-weiße Farbe, ebenso F_2,
F_3 „ reingelbe „ „ F_4,
F_5 „ orangegelbe Farbe.

II.

Tabelle 3.

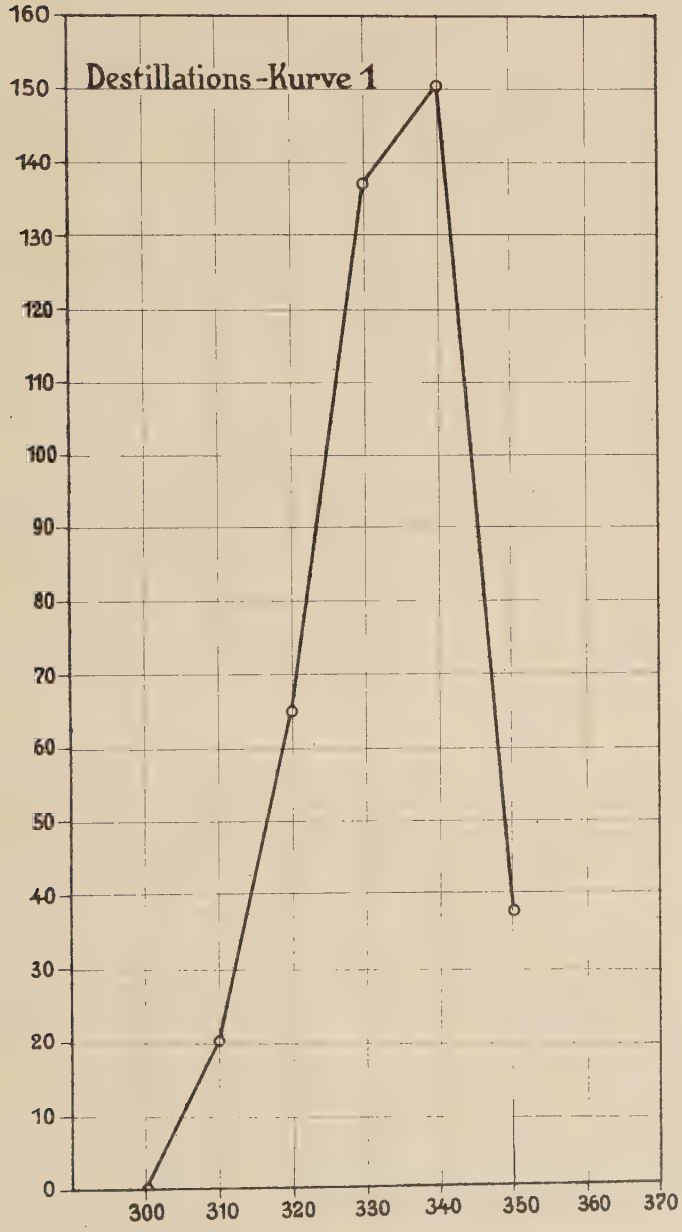
Thermometer bis Teilstrich 40° i. D. Siehe Dest.-Kurve II.

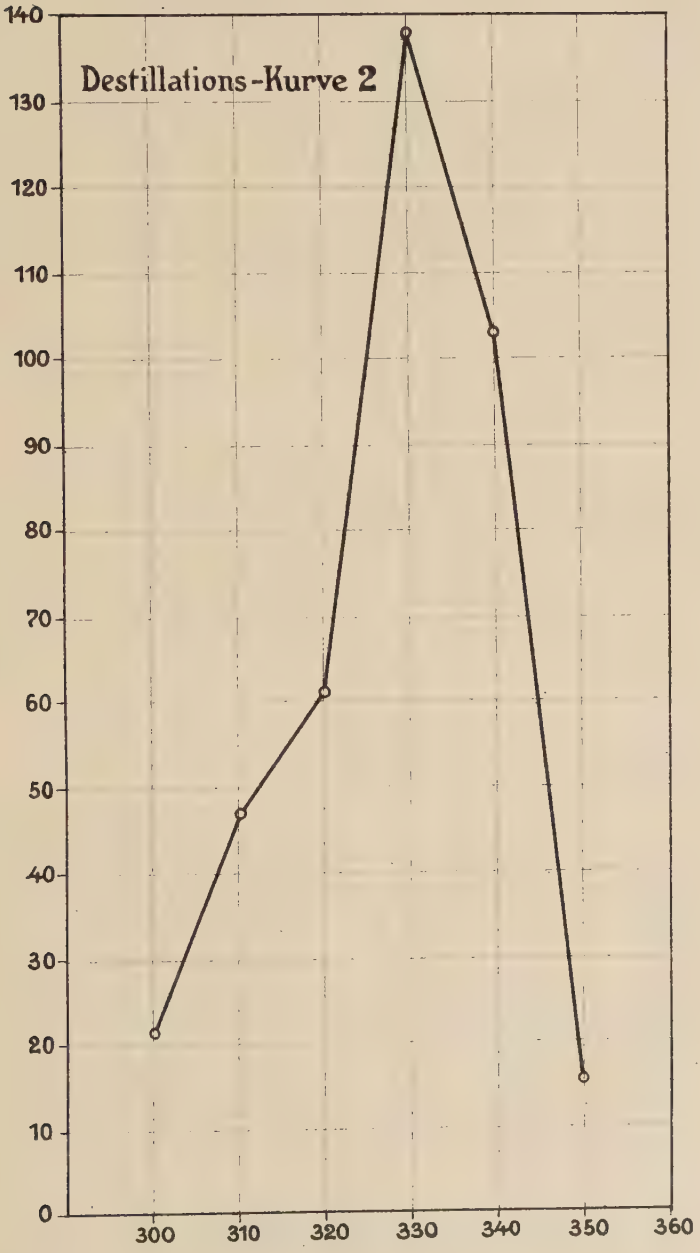
Fraktion	Temperatur	Tara	g	Tara und Substanz	g	Substanz	g
F_0	unter 300°	T_0	57	$T_0 + S_0$	78	S_0	21
F_1	300—310°	T_1	34	$T_1 + S_1$	81	S_1	47
F_2	310—320°	T_2	53	$T_2 + S_2$	114	S_2	61
F_3	320—330°	T_3	54	$T_3 + S_3$	192	S_3	138
F_4	330—340°	T_4	35	$T_4 + S_4$	138	S_4	103
F_5	340—350°	T_5	55	$T_5 + S_5$	73	S_5	16

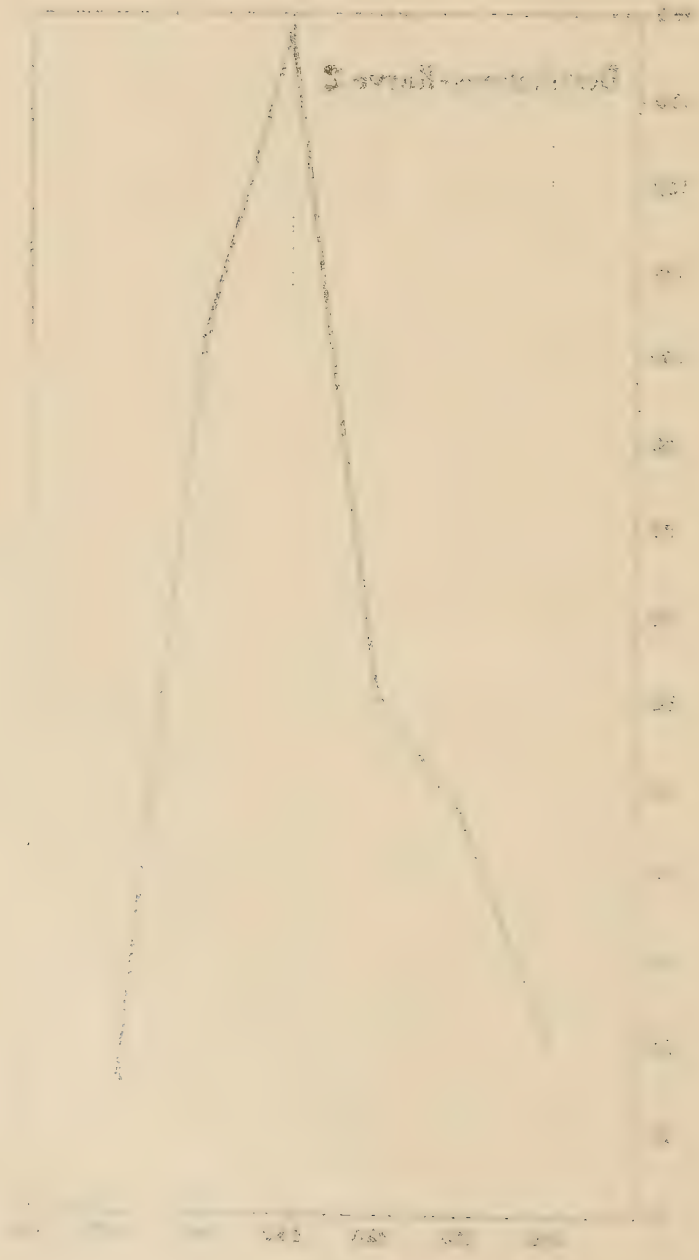
Aus dieser Tabelle geht hervor, daß innerhalb der Fraktionen eine bedeutende Verschiebung nach unten eingetreten ist, so daß bereits unterhalb 300° eine Fraktion F_0 erhalten wird. Der Höhepunkt, der bei Destillation I bei 340° war, liegt jetzt bei 330°. Auch die Farbentönung weist eine Änderung auf, derart, daß F_0 farblos ist, ebenso F_1; F_2 ist gelblich-weiß, F_3 und F_4 gelb und F_5 orangegelb. Das Chrysogen, welches wahrscheinlich die Gelbfärbung verursacht, scheint sich immer mehr in den oberen Fraktionen anzusammeln.

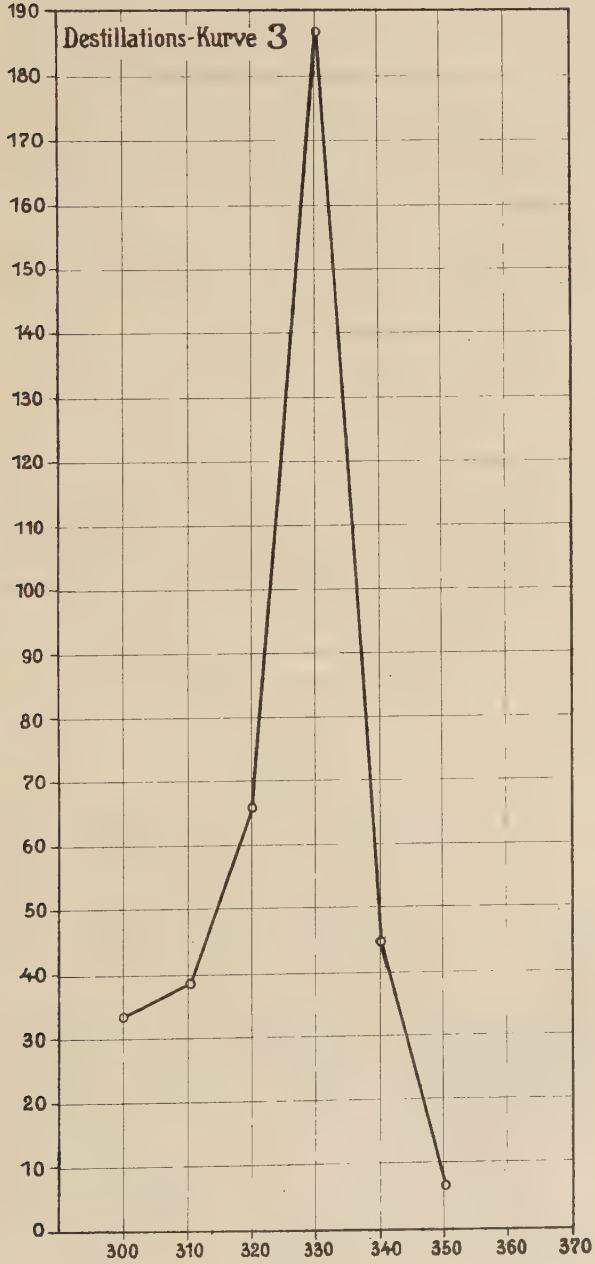
Entstehende Verluste sind teils durch die Destillation selbst bedingt, teils werden sie dadurch veranlaßt, daß die Destillate fest sind und zur Weiterbehandlung erst in der Reibschale zerkleinert werden müssen.

Es sei noch bemerkt, daß die einzelnen Fraktionen in Porzellanschalen aufgefangen wurden, da Glasgefäße bei der herrschenden hohen Temperatur leicht springen.


Destillations-Kurve 1
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
310
320
330
340
350
360
370


Destillations-Kurve 2
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
310
320
330
340
350
360




Destillations-Kurve 3
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
310
320
330
340
350
360
370

III.

Tabelle 4.

Thermometer bis Teilstrich 40° i. D. Siehe Dest.-Kurve III.

Fraktion	Temperatur	Tara	g	Tara und Substanz	g	Substanz	g
F_0	250—300°	T_0	57	$T_0 + S_0$	90	S_0	33
F_1	300—310°	T_1	34	$T_1 + S_1$	72	S_1	38
F_2	310—320°	T_2	53	$T_2 + S_2$	119	S_2	66
F_3	320—330°	T_3	81	$T_3 + S_3$	268	S_3	187
F_4	330—340°	T_4	57	$T_4 + S_4$	102	S_4	45
F_5	340—350°	T_5	35	$T_5 + S_5$	42	S_5	7

Bei Destillation III zeigt sich, daß sich die Fraktion F_3 bedeutend vermehrt hat und der Höhepunkt konstant bleibt. Auch F_0 hat an Größe wesentlich zugenommen. Diese Fraktion erstarrt im Gegensatz zu den übrigen Fraktionen, welche sofort zu einer festen Masse werden, erst nach einiger Zeit. Bei nochmaliger Destillation von F_1 ging der größte Teil desselben unterhalb 300° über, so daß F_0 erheblich zunahm.

Untersuchung der Fraktion F_0.
(250—300°.)

Die Fraktion F_0 wurde destilliert und die Fraktion 250—270° und 270—300° besonders aufgefangen.

Prüfung auf Diphenyl.

Nach K. E. Schulze[1]) findet sich Diphenyl in der Fraktion 241—255°.

Um das Diphenyl in der Fraktion 250—270° nachzuweisen, sulfurierte ich einen Teil desselben nach der von Kayser[2]) angegebenen Methode, indem ich das Öl mit dem zweifachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad auf

[1]) Schulze, Ber. 17, 1203.

[2]) Diss. 1909, S. 36 (Akad. Buchdr. v. F. Straub, München).

50—60° erwärmte, bis $^2/_3$ des Öles verschwunden waren und kühlte den Rest ab. Ich erhielt dadurch Kristallblättchen, deren Menge jedoch sehr gering war. Diese Blättchen hatten deutlichen rosenähnlichen Geruch, was nach Kayser ein untrüglicher Beweis für die Anwesenheit des Diphenyls ist; insbesondere da bei der Sulfurationsmethode fast keinerlei Schwefelsäuredämpfe entstehen, die störende Wirkung zur Folge hätten. Jedenfalls aber kann es sich bei Anwesenheit des Diphenyls nur um ganz geringe Mengen handeln.

Nachweis des Fluorens.

Das Fluoren wird erhalten bei der Destillation von Diphenylketon mit Zinkstaub;[1]) nach Graebe, Mantz[2]) beim Glühen von Dibiphenylenäthen mit Zinkstaub, nach O. Fischer, Schmidt[3]) aus o-Aminodiphenylmethan, und salpetriger Säure; beim Durchleiten von Diphenylmethan durch ein glühendes Rohr,[4]) bei der Destillation von Phenanthrenchinon über CaO,[5]) beim Erhitzen von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom,[6]) beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160°,[7]) beim Glühen von Fluorendikarbonsäure mit Kalk,[8]) beim Eintröpfeln von 10 Teilen CM_2Cl_2 in ein Gemisch aus 15 Teilen Biphenyl und ein Teil $AlCl_3$.[9])

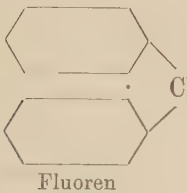
Zum Nachweis des Fluorens in der Fraktion 270—300° erhitzte ich nach der von Fittig und Ostermayer[10]) zur Darstellung des Phenanthrenchinons angegebenen Methode 15 g des festen Öles mit einem Gemisch von 60 g saurem, chromsauren Kalium, 90 g konzentrierter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser am aufwärtsgerichteten Kühler zum Sieden. Hiebei entwickelte sich ziemlich viel Kohlensäure. Nach Angaben von Anschütz[11]) ließ ich das Gemisch 6 Stunden kochen und filtrierte dasselbe nach dem Erkalten ab. Das abfiltrierte

---

[1]) Fittig, B. 6, 187. [2]) A. 290, 244. [3]) B. 27, 2787.
[4]) Gräbe, A. 174, 194. [5]) Anschütz, Schultz, A. 196, 44.
[6]) Barth, Goldschmidt, B. 11, 846. [7]) Gräbe, B. 7, 1625.
[8]) Bamberger, Hooker, A. 229, 162. [9]) Adam, A. ch. (6) 15, 253.
[10]) Annalen 166, 368. [11]) Ber. 11, 1216.

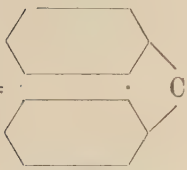
rohe Oxydationsprodukt unterwarf ich einer Destillation mit Wasserdampf, wobei ein gelbes Öl überging, das sehr leicht zu einer gelben, festen Masse erstarrte. Diese filtrierte ich ab und kristallisierte sie langsam aus Alkohol um. Nach einiger Zeit schieden sich kompakte Kristalle von Diphenylenketon aus, vom Schmelzpunkt 84°, welche durch Auslesen leicht erhalten werden konnten.

Der Vorgang, der bei der Oxydation des Fluorens zu Diphenylenketon vor sich geht, ist aus nachstehender Formel ersichtlich:



$$CH_2 + 2Cr_2O_7K_2 + 8H_2SO_4$$

Fluoren



$$= CO + 11H_2O + 2(SO_4)_3Cr_2 \cdot SO_4K_2.$$

Diphenylenketon.

Hiebei erhielt ich noch eine verhältnismäßig größere Menge unoxydierten Kohlenwasserstoffs, welcher aus Alkohol mehrmals umkristallisiert wurde. Die erhaltenen weißen Blättchen hatten den Schmelzpunkt 113° und erwiesen sich als reines Fluoren.

Elementar-Analyse:

a) 0,0843 g enthielten: Analysen ber. für $C_{13}H_{10}$
0,2889 g CO_2 — 0,0788 g C: 93,48% C, C: 93,98%,
0,0444 g H_2O — 0,0050 g H: 5,93% H, H: 6,02%,

b) 0,0878 g enthielten:
0,3030 g CO_2 — 0,0826 g C: 94,07% C,
0,0473 g H_2O — 0,0053 g H: 6,03% H.

Untersuchung der Fraktion 300—340°.

70 g des feingepulverten Destillates wurden in einen Zweiliterkolben mit aufgesetztem Kühler in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Die erhaltene Lösung ließ ich erkalten, wobei eine ziemliche Menge gelblich-weißer Blättchen auskristallisierte, die ich von der Lösung abfiltrierte. Die gelblich-weißen Blättchen löste ich wieder in Alkohol auf, ließ abermals auskristallisieren, filtrierte wiederum von der Lösung ab u. s. f. Von den erhaltenen Lösungen wurde der Alkohol immer wieder abdestilliert, wodurch Rückstände blieben, die aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Tabelle 5.

I	II	III
Gelblich-weiße Blättchen (I)	Rückstand aus abdest. Alkohol (I)	Kohlenwasserstoff
Schmelzpunkt 189—195°	Schmelzpunkt 98°	Synanthren I (I) Phenanthren II (I)
Gelblich-weiße Blättchen (II)	Rückstand aus abdest. Alkohol (II)	
Schmelzpunkt 193°	Schmelzpunkt 100°	Phosen I (II) Phenanthren II (II)
Gelblich-weiße Blättchen (III)	Rückstand aus abdest. Alkohol (III)	
Schmelzpunkt 193°	Schmelzpunkt 193°	Phosen I (III) Phosen II (III)

Hiernach läßt sich folgende Vermutung aussprechen: Die Fraktion 300—340° besteht im wesentlichen aus Phenanthren, das wie auch die Untersuchung ergab, in größter Menge darin enthalten ist, und einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 189 bis 195°. Derselbe zeigt gelblich-weiße Blättchen und in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Zeidlers Synanthren,[1]) weshalb ich dem von mir erhaltenen Kohlenwasserstoff auch diese

[1]) A. 191, 297.

Bezeichnung geben will. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und die dadurch herbeigeführte Löslichkeit von Phenanthren erhielt ich gelblich-weiße Blättchen, die genau den Schmelzpunkt 193° aufwiesen, der sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol nicht änderte. Eine eingehende Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs ließ vermuten, daß derselbe identisch ist mit Phosen, worüber Fritsche [1]) schreibt: Es ist ein Kohlenwasserstoff ungefähr vom Schmelzpunkt 193°, durch Einwirkung von Sonnenlicht geht es in Paraphosen über, aus dem durch Schmelzen wieder unverändert Phosen erhalten wird. Die Vermutung, daß es sich in diesem Fall um Phosen handelt, wurde insbesondere dadurch bestärkt, daß es mir gelang, in den gelblich-weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 193° neben Phenanthren das Anthracen [2]) nachzuweisen, wodurch die Ansicht Barbiers,[3]) daß Phosen wahrscheinlich ein Gemisch dieser beiden Kohlenwasserstoffe ist, ihre Bestätigung findet.

Merkwürdig war auch, daß beim Lösen des Phosens in Alkohol und sofortigem Filtrieren der Lösung sich im Filtrat reinweiße Blättchen ausschieden, die ebenfalls den Schmelzpunkt 193° zeigten, und bei welchen es sich möglicherweise um Paraphosen handelt. Aus dem Filter schieden sich dagegen gelblich-weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 193° aus. Wenn nun die Gelbfärbung dem Chrysogen zuzuschreiben ist, so wäre hieraus zu schließen, daß dieser Kohlenwasserstoff vom Filter zurückgehalten wird und auf diese Weise angereichert werden kann.

Infolge der verschiedenartigsten Versuche, welche ich mit dem bei 193° schmelzenden Blättchen anstellte und des dadurch veranlaßten Zusammenschrumpfens des Materials war es mir nicht möglich, hier aufklärend zu wirken.

Abgesehen von der vermutlichen Anwesenheit des Synanthrens, bzw. Phosens, ließ die Untersuchung erkennen, daß das Phenanthren in überwiegender Menge in der Fraktion 300—340° enthalten ist, mit welchem Kohlenwasserstoff ich mich bei der folgenden Untersuchung befassen werde.

[1]) J. 1868, 404. [2]) Schmidt, I. pr. (2) 9, 256.
[3]) A. Ch. (5) 7, 526.

Spezielle Untersuchung der Fraktion F_3. (320—330°.)

Diese Fraktion fiel ganz besonders durch ihre Größe auf, weshalb ich dieselbe abermals dreimal fraktioniert destillierte und jede Fraktion von 2 zu 2 Grad für sich auffing.

Die erhaltenen Mengen und Verschiebungen nach den verschiedenen Destillationen sind aus folgenden Tabellen ersichtlich:

I.

Tabelle 6.

Fraktion	Temperatur	Tara	g	Tara und Substanz	g	Substanz	g
F_0	unter 320°	T_0	27	$T_0 + S_0$	43	S_0	16
F_1	320—322°	T_1	52	$T_1 + S_1$	72	S_1	20
F_2	322—324°	T_2	43	$T_2 + S_2$	67	S_2	24
F_3	324—326°	T_3	57	$T_3 + S_3$	90	S_3	33
F_4	326—328°	T_4	51	$T_4 + S_4$	85	S_4	34
F_5	328—330°	T_5	55	$T_5 + S_5$	102	S_5	37

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß ein Teil der Fraktion unterhalb 320° destilliert, von hier ab nehmen die Mengen zu bis 330°, wo der Höhepunkt erreicht ist. Was die Farbentönung anbetrifft, so ist die unter 320° übergehende Menge fast farblos, F_1—F_3 gelb, F_4—F_5 tiefgelb.

II.

Tabelle 7.

Fraktion	Temperatur	Tara	g	Tara und Substanz	g	Substanz	g
F_0	bis 320°	T_0	27	$T_0 + S_0$	57	S_0	30
F_1	320—322°	T_1	52	$T_1 + S_1$	67	S_1	15
F_2	322—324°	T_2	43	$T_2 + S_2$	67	S_2	24
F_3	324—326°	T_3	57	$T_3 + S_3$	84	S_3	27
F_4	326—328°	T_4	51	$T_4 + S_4$	78	S_4	27
F_5	328—330°	T_5	65	$T_5 + S_5$	83	S_5	18

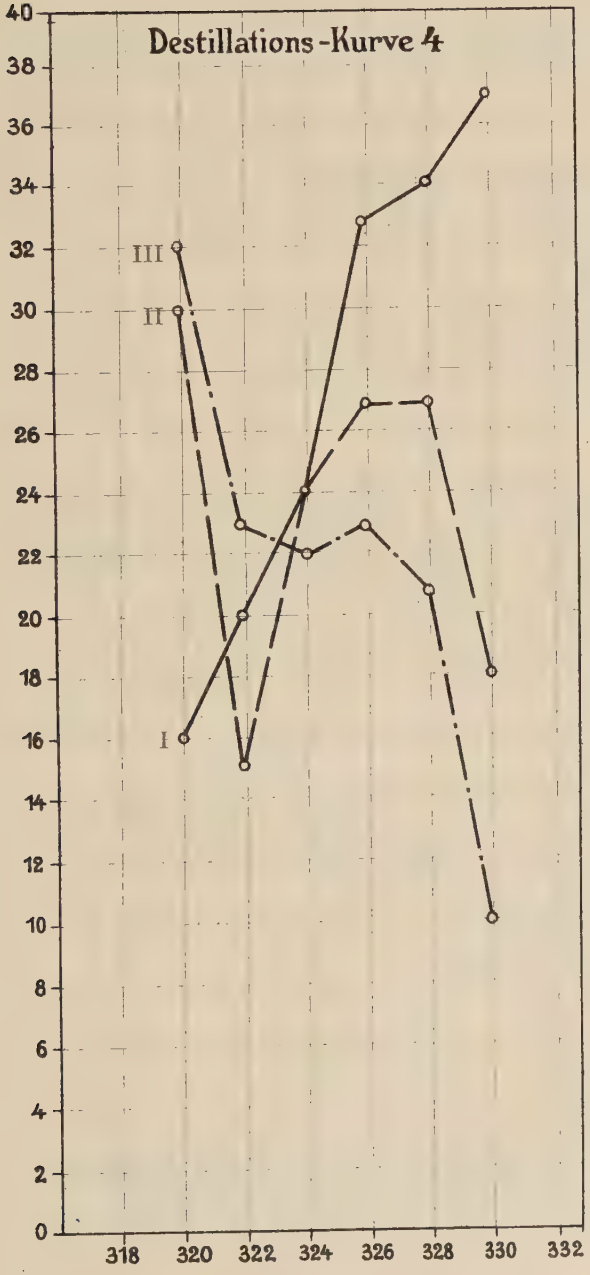

Destillations-Kurve 4
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
318
320
322
324
326
328
330
332
III
II
I

Tabelle 7 zeigt, daß die Fraktionen nach oben abnehmen,[1]) während die Farbenintensität in dieser Richtung zunimmt.

III.

Tabelle 8.

Fraktion	Temperatur	Tara	g	Tara und Substanz	g	Substanz	g
F_0	bis 320°	T_0	27	$T_0 + S_0$	59	S_0	32
F_1	320—322°	T_1	52	$T_1 + S_1$	75	S_1	23
F_2	322—324°	T_2	43	$T_2 + S_2$	65	S_2	22
F_3	324—326°	T_3	57	$T_3 + S_3$	80	S_3	23
F_4	326—328°	T_4	51	$T_4 + S_4$	72	S_4	21
F_5	328—330°	T_5	65	$T_5 + S_5$	75	S_5	10

Die innerhalb 2 Grade erhaltenen Fraktionen löste ich je in der zehnfachen Menge Alkohol und ließ dann langsam erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle filtrierte ich von der Lösung ab, ließ dieselben trocknen und bestimmte den Schmelzpunkt. Von der Lösung destillierte ich den Alkohol ab und kristallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Ich erhielt dadurch eine Reihe von Präparaten, welche in Tabelle 9 und 10 zusammengestellt sind.

Tabelle 9.

Lauf. Nr.	Temperatur	Angew. Substanz in g	Angew. Menge Alkohol in ccm	Kristall. bei Erkaltung der Lösung	Schmelzpunkt	Kohlenwasserstoff
1	320—322°	23	290	K_1	149	Phenanthren und Anthracen
2	322—324°	22	278	K_2	138	„
3	324—326°	23	290	K_3	136	„
4	326—328°	21	265	K_4	130	„
5	328—330°	10	126	K_5	149	„

[1]) Bei mehrmaliger Destillation zeigte sich, daß die Fraktionen nach unten immer mehr zunehmen, was eine nicht unerhebliche Verschiebung derselben zur Folge hat. In den Kurven I, II und III der

Versuche mit den Präparaten 1—5 zeigten, daß dieselben in der Hauptsache aus Phenanthren bestehen, welche mit Anthracen verunreinigt sind, weshalb ich besonders daraufhin arbeitete, das Phenanthren anzureichern und durch die Elementaranalyse zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wendete ich ein entsprechendes Gemenge der Präparate 1 mit 5 an, welches ich einer fraktionierten Kristallisation unterwarf. Da sich bekanntlich das Phenanthren leicht in Alkohol löst, während das Anthracen aus diesem Lösungsmittel leicht auskristallisiert, ist es möglich, das Phenanthren rein zu erhalten.

Die aus der abdestillierten Lösung der ursprünglichen Präparate 1 mit 5 erhaltenen Kristalle (6 mit 10) sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10.

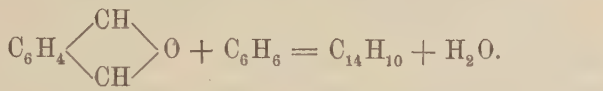
Lauf. Nr.	Temperatur	Kristalle	Schmelzpunkt	Kohlenwasserstoff
6	320—322°	K_{L1}	99°	Phenanthren
7	322—324°	K_{L2}	97°	„
8	324—326°	K_{L3}	97°	„
9	326—328°	K_{L4}	96°	„
10	328—330°	K_{L5}	100°	„

Die Präparate 6—10 hatten einen Schmelzpunkt, der nahe an 100° lag, also mit dem des Phenanthrens übereinstimmte. Zur elementar-analytischen Bestimmung dieses Kohlenwasserstoffes wurde ein Gemenge der Präparate 6 mit 10, sowie der durch weitere fraktionierte Kristallisation aus 1 mit 5 erhältlichen Kohlenwasserstoffe, deren Schmelzpunkt dem des Phenanthrens nahe kam, verwendet.

Dest.-Kurve IV tritt diese Tatsache ganz besonders in die Erscheinung, wiewohl dies aus dem Verlauf der Dest.-Kurven I, II und III ebenfalls, wenn auch nicht in so ausgeprägtem Maße ersichtlich ist. Bei Dest.-Kurve IV dreht sich die Kurve bereits nach der dritten Destillation im Uhrzeigersinn derart, daß Kurve III vollständig in entgegengesetzter Richtung zeigt, wie Kurve I.

Nachweis des Phenanthrens.

Das Phenanthren bildet sich bei der trockenen Destillation von Steinkohlen, beim Durchleiten von Toluol,[1]) von Stilben oder Bibenzyl (Gräbe), oder eines Gemenges von Biphenyl und Äthylen[2]) durch ein glühendes Rohr, beim Durchleiten der Dämpfe von Cumaron und Benzol durch ein rotglühendes Rohr.[3])



Ferner bildet sich Phenanthren bei der Einwirkung von Na auf o-Brombenzylbromid[4]) sowie bei der Destillation von β-Phenanthrenkarbonsäure.[5])

Nach Hayduck[6]) löste ich die Kohlenwasserstoffe, deren Schmelzpunkte nahe an 100° lagen, in heißem Alkohol, vermischt mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung und reinigte die nach 24 Stunden abgeschiedenen roten Nadeln durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol. Diese Pikrinsäurelösung lieferte bei Zersetzung mit wässrigem Ammoniak das Phenanthren, das aber nicht ganz rein zu sein schien, wie aus den, wenn auch nur geringen Schwankungen der Schmelzpunkte, hervorging. Durch Erwärmen mit wenig chromsaurem Kalium und Eisessig auf dem Wasserbade und Umkristallisieren des mit Wasser wieder gefällten Phenanthrens aus Alkohol erhielt ich es rein.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

a) 0,1546 g enthielten: Analysen ber. für $C_{14}H_{10}$
0,5339 g CO_2 — 0,1456 g C : 94,17 % C, C : 94,38 %,
0,0808 g H_2O — 0,0089 g H : 5,75 % H, H : 5,62 %,

b) 0,1658 g enthielten:
0,5731 g CO_2 — 0,1563 g C : 94,27 % C,
0,0876 g H_2O — 0,0097 g H : 5,85 % H.

---

[1]) Gräbe, B. 7, 48. [2]) Barbier, A. ch. (5) 7, 532.
[3]) Krämer, Spilker, B. 23, 85. [4]) Jackson White, Am. 2, 391.
[5]) Pschorr, B. 29, 500. [6]) Ber. (1873) 6, 532.

Diese Untersuchung zeigt zugleich, daß das Phenanthren, welches in der Fraktion 300—340° die Hauptmenge bildet, hier derart verteilt ist, daß sich zwischen 320—330° die größte Menge dieses Kohlenwasserstoffs vorfindet.

Untersuchung der Fraktion 350—360°.

Die obere Schmelze destillierte ich ursprünglich von 300—340° und fing den Rest über 340°, der 100 g betrug, für sich auf. Diesen destillierte ich abermals, wobei ich die Fraktion 340—350° (38 g siehe Tabelle 2) erhielt, sowie eine zweite Fraktion von 350—360° (18 g), während der Rest 44 g (über 360°) ausmachte. Dieser Rückstand war von grünlich-schwarzer Farbe und zeigte kleinkristallinischen Bruch. Bei seiner Destillation erhielt ich von 360—400° ein rotes Destillat (ca. 23 g), sowie einen pechschwarzen, glasigen Rückstand (20 g), in dem möglicherweise Chrysen, Pyren etc. enthalten ist, und welchen ich besonders untersuchen werde.

Nachweis des Anthracens.

Das Anthracen bildet sich bei der trockenen Destillation organischer Verbindungen, daher im Steinkohlenteer.[1]) Beim Durchleiten der Dämpfe von Karbüren C_nH_{2n} (kaukasisches Petroleum),[2]) von Braunkohlenteer,[3]) Fichtenholzteer,[4]) Terpentinöl[5]) durch eine glühende Röhre; beim Durchleiten von Toluol, Benzol mit Äthylen oder Styrol mit Äthylen durch eine glühende Röhre.[6]) Aus o-Benzyltoluol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ beim Überleiten über erhitztes Bleioxyd,[7]) oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr.[8]) Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° und Destillieren des Produktes.[9]) Hiebei entsteht zunächst ein Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$, welches bei der Destillation in Benzyltoluol und hochsiedende Kohlenwasserstoffe zerfällt. Diese Kohlenwasserstoffe zersetzen sich bei der Destillation in Anthracen und

[1]) Dumas, Laurent, A. 5, 10. [2]) Letny, B. 10, 412; 11, 1210.
[3]) Liebermann, Burg, B. 11, 723. [4]) Auerberg, B. 11, 1222.
[5]) Schultz, B. 7, 113. [6]) Berthellot, A. 142, 254.
[7]) Behr, Dorp, B. 6, 754. [8]) Dorp, A. 169, 216.
[9]) Limpricht, A. 139, 308.

Toluol.[1]) Entsteht neben Toluol, beim Behandeln von Benzylchlorid mit Aluminiumchlorid,[2]) namentlich in Gegenwart von viel Benzol.[3]) Beim Erhitzen von o-Brombenzylbromid mit Na entsteht ein Gemenge von Anthracen und Anthracenhydrür.[4]) Bei der Destillation von Benzylphenol mit P_2O_5[5])

$$2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH = C_{14}H_{10} + C_6H_6 + C_6H_5(OH) + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Äthylbenzyläther[6])

$$2\,C_2H_5OCH_2 \cdot C_6H_5 + P_2O_5 = C_{14}H_{10} + H_3PO_4 + 2\,C_2H_4 + H_3PO_3.$$

Entsteht, neben Toluol und Diphenylmethan, beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Methylenchlorid mit $AlCl_3$.[7]) Entsteht in kleiner Menge, neben Bibenzyl beim Eintragen von $AlBr_3$ oder $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Acetylendibromid CHBr : CHBr und Benzol.[8]) Entsteht, neben C_6H_5Br und a-Triphenyläthan, aus Acetylentetrabromid, Benzol und $AlCl_3$.[9]) Aus $1^1,1^2$-Dibromäthylbenzol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, gelöst in Benzol, und $AlCl_3$.[10]) Beim Erhitzen mit Zinkstaub von: Alizarin, Purpurin[11]) oder o-Phenyltolylketon.[12]) Beim Glühen von o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ mit Zinkstaub.[13]) Aus o-Benzoylbenzoësäure beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor.[14]) Bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Benzol und Trichloressigsäurebenzylester.[15]) Aus Benzol und Dichloräther oder Trichloräthan in Gegenwart von $AlCl_3$.[16]) Bei Einwirkung von Hexachloräthan, Pentachloräthan oder Perchloräthylen auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$.[17]) Bei der Destillation von Phtalid mit Kalk.[18]) Beim Destillieren von Xylolstyrol unter Druck, neben anderen Produkten.[19])

---

[1]) Zincke, B. 7, 278. [2]) Perkin, Hodgkinson, Soc. 37, 726.
[3]) Schramm, B. 26, 1706. [4]) Jackson, White, B. 12, 1965; Am. 2, 391.
[5]) Paterno, Fileti, B. 6, 1202. [6]) Henzold. J. pr. [2] 27, 519.
[7]) Friedel, Crafts, A. ch. [6] 11, 264. [8]) Anschütz, A. 235, 156.
[9]) Anschütz, A. 235, 165. [10]) Schramm, Privatmitt.
[11]) Gräbe, Liebermann, A. Spl. 7, 297. [12]) Behr, Dorp, B. 7, 17.
[13]) Gresly, A. 234, 238. [14]) Ullmann, A. 291, 18.
[15]) Delacre, Bl. [3] 13, 302. [16]) Gardeur, C. 1898, I, 438.
[17]) Mouneyrat, Bl. [3] 19, 554. [18]) Krczmař, M. 19, 456.
[19]) Krämer, Spilker, B. 33, 2266.

Um das Anthracen in dem zur Untersuchung gegebenen Rückstand nachzuweisen, versuchte ich dasselbe aus den Rückständen der Destillationen II und III der oberen Schicht, welche über 350° zurückblieben, zu gewinnen. Ich destillierte dieselben nochmals, indem ich Fraktion 350—360° besonders sammelte, und kristallisierte nach der von Berthellot[1]) angegebenen Methode mehrmals aus Xylol um, preßte das beim Erkalten auskristallisierende Anthracen ab, kristallisierte aus Alkohol um und sublimierte schließlich bei niedriger Temperatur. Ich erhielt dabei wohl eine verhältnismäßig günstige Ausbeute, doch war das Anthracen mit Karbazol, das durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde, verunreinigt.

Um das lästige Karbazol zu entfernen, behandelte ich einen Teil der Fraktion 350—360° nach dem von Zeidler[2]) angegebenen Verfahren mit Essigäther und kristallisierte den Rückstand aus Eisessig um. Das erhaltene Anthracen hatte grünlich-gelbe Farbe. Ich löste dasselbe in Benzol und setzte es einige Tage der Sonne aus, wodurch die gelbe Lösung allmählich farblos wurde.[3]) Es schied sich nach einiger Zeit das Anthracen in weißen fluoreszierenden Blättchen vom Schmelzpunkt 213° aus, deren Ausbeute jedoch sehr gering war. Ich stellte noch das Chinon her, dessen Eigenschaften tatsächlich mit denen des Anthrachinons übereinstimmten.

Wertbestimmung des Anthracens im Ausgangsmaterial.

Im rohen Anthracen wird es am besten durch Verwandlung in Anthrachinon mittels Eisessig und Chromsäure nachgewiesen und bestimmt.[4])

Zur quantitativen Bestimmung des Anthracens behandelte man dasselbe früher mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin usw., trocknete den dabei erhaltenen Rückstand und brachte ihn als Anthracen in Rechnung. Diese Methoden sind jedoch vollständig unbrauchbar, weil die

[1]) Bl. 8, 232. [2]) Ann. 191, S. 285. [3]) Fritsche, J. 1868, 404.
[4]) Vgl. Schultz, Steinkohlenteer, I. Bd., 44.

Rohanthracene je nach der Zusammensetzung und der Verarbeitung der Teere, aus denen sie gewonnen wurden, sehr wechselnde Mengen von Anthracen und dessen Begleitern enthalten. Sind in dem Rohmaterial überwiegend leichtlösliche Substanzen enthalten, so geht viel Anthracen mit in die Lösung, und wird ein so geringer Gehalt an demselben gefunden. Kommen hingegen größere Mengen von schwerlöslichen Körpern (Karbazol, Chrysen) vor, so ergibt die Analyse mehr Anthracen, als tatsächlich in dem Rohprodukt enthalten ist.

Diejenige Methode,[1]) nach welcher heute in den Fabriken der Gehalt eines Rohanthracens an der Anthracen bestimmt wird, beruht auf folgenden Prinzipien: Das Anthracen geht bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in das neutrale Anthrachinon über, welches bei der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels und bei 100° durch konzentrierte Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Die anderen Bestandteile des Rohmaterials werden durch dasselbe Oxydationsmittel unter den unten folgenden Bedingungen entweder vollständig verbrannt oder in Säuren umgewandelt, welche man dem Reaktionsprodukt durch Alkalien entziehen kann oder sie gehen in chinonartige Körper über, die mit Schwefelsäure bei 100° in Wasser oder Alkalien lösliche Sulfosäuren liefern.

Man verfährt[2]) z. B. wie folgt:

1 g Rohanthracen wird mit 45 ccm Eisessig in einem Kolben von 500 ccm Inhalt am aufsteigenden Kühler gekocht. Während die Lösung siedet, setzt man innerhalb 2 Stunden tropfenweise eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser hinzu. Hierauf kocht man noch 2 Stunden, läßt dann 12 Stunden stehen, mischt das Reaktionsgemisch mit 400 ccm kaltem Wasser und läßt dasselbe wieder 3 Stunden stehen. Dann wird das Anthrachinon abfiltriert, zuerst mit Wasser, darauf mit kochendem alkalischem und endlich wieder mit heißem reinen Wasser ausgewaschen.

[1]) Methode von Luck.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Ch. (1877) 16, 61; Wagners Jahresber. f. 1876; 1009; vgl. Ber. (1873) 6, 1347; Jahresber. f. 1876; 1017, 1018, 1019.

Man spritzt dann den Niederschlag vom Filter in eine Schale, verdampft das Wasser, trocknet den Rückstand bei 100°, mischt ihn mit 10 Teilen Schwefelsäure von 1,88 s. G. und erhitzt ihn 10 Minuten lang bei 100°. Die so erhaltene Lösung von Anthrachinon wird in eine flache Schale gegossen und 12 Stunden an einen feuchten Ort gestellt, damit sie genügend Wasser anzieht, dann gießt man 200 ccm kaltes Wasser hinzu, filtriert den ausfallenden Niederschlag von Anthrachinon ab, und wäscht ihn zuerst mit Wasser, dann mit alkalischem und zuletzt mit reinem heißem Wasser aus. Endlich wird das Anthrachinon in eine tarierte Schale gespritzt, das Wasser verdampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen gibt die erhaltene Menge Anthrachinon. Letztere wird, um sie auf Anthracen zu berechnen, mit $\frac{178}{208} = 0{,}8557$ multipliziert.

Die Methode von Meister, Lucius und Brüning[1]) (Höchster Probe) unterscheidet sich von der angegebenen Methode im wesentlichen darin, daß man die Schale, in welcher sich das getrocknete Anthrachinon befindet, erhitzt, bis das Anthrachinon vollständig verflüchtigt ist, und wägt die Schale mit den darin enthaltenen Verunreinigungen zurück. Die Differenz zwischen beiden Wägungen gibt das reine Chinon.

Tabelle 11.

Ausführung	Lucksche Methode	Höchster Probe
I. Wägung	Tara: 71,2620 g	Tara und Substanz: 80,8888 g
II. Wägung	Tara und Substanz: 71,3800 g	Tara: 80,7824 g
Erhaltene Menge Anthrachinon	0,1180 g	0,1064 g
Daraus berechnete Menge Anthracen	0,1010 g	0,0911 g

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 61.

Untersuchung des Rückstandes (über 400°).

Prüfung auf Pyren.

Nach Gräbe[1]) findet sich Pyren neben Chrysen in den letzten Anteilen, welche bei der Destillation des Steinkohlenteers bis zur Koksbildung übergehen.

Zur Prüfung auf Pyren[2]) behandelte ich den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff, der das Pyren aufnimmt und das Chrysen zurückläßt. Den Schwefelkohlenstoff ließ ich verdunsten, löste den Rückstand in Alkohol und versetzte die kalte Lösung mit einer kalten alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das ausgefällte Pikrat zerlegte ich mit NH_3 und kristallisierte wiederholt um. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte rote Farbe, dessen Schmelzpunkt ziemlich hoch war, also mit dem des Pyrens nicht übereinstimmte. Ob hier infolge der hohen Temperatur bereits ein Zersetzungsprodukt des Pyrens vorlag, konnte der zur Verfügung stehenden geringen Ausbeute an Kohlenwasserstoff wegen nicht entschieden werden.

Nachweis des Chrysens.

Das Chrysen entsteht nach Pelletier und Walter[3]) in kleinen Mengen bei der Destillation des Bernsteins. Nach Bungener und Gräbe[4]) beim Durchleiten der Dämpfe von Benzylnaphtylmethan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ durch eine glühende Röhre, nach Krämer und Spilker[5]) beim Durchleiten der Dämpfe von Cumaron und Naphtalin durch ein rotglühendes Rohr:

$$C_6H_4\begin{cases}CH\\O\\CH\end{cases} + C_{10}H_8 = C_{18}H_{12} + H_2O;$$

Ebenso aus Inden C_9H_8.[6])

Da ich im Rückstand neben Pyren insbesondere Chrysen vermutete, so behandelte ich denselben zur Trennung dieser beiden Kohlenwasserstoffe mit Schwefelkohlenstoff,[7]) wobei Chrysen un-

---

[1]) A. 158, 285. [2]) Siehe Beilstein, Bd. II, 3. Aufl., 284.
[3]) A. 48, 345. [4]) B. 12, 1079. [5]) B. 23, 84.
[6]) Spilker, B. 26, 1544. [7]) S. Beilstein, Bd. II, 3. Aufl., 291.

gelöst bleibt. Durch Umkristallisieren aus Toluol erhielt ich schöne goldgelbe Blättchen, die genau den Schmelzpunkt des Chrysens, nämlich 250°, aufwiesen. Die erhaltene Ausbeute war außerordentlich gering, so daß ich einen weiteren Nachweis des Chrysens unterlassen mußte.

Isolierung aromatischer Verbindungen aus der unteren Schicht.

I.

Reingewinnung des Karbazols.

Nach Zeidler[1]) wird das Karbazol aus dem Rohanthracen in der Weise erhalten, daß man dasselbe mit schwefelsäurehaltigem Wasser wäscht und es dann kalt mit Essigäther auszieht, wobei Karbazol in Lösung geht. Den Essigäther läßt man verdunsten, und wäscht den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff, löst ihn in Toluol und fügt Pikrinsäure hinzu. Das ausgeschiedene pikrinsaure Karbazol zerlegt man durch Ammoniak und kristallisiert das freie Karbazol aus Toluol oder Alkohol um. Gräbe[2]) destilliert Rohanthracen über Ätzkali, wobei Karbazolkalium zurückbleibt, das schon beim Waschen mit Wasser freies Karbazol hinterläßt.

Ich erhielt das Karbazolkalium nach einem von der A.-G. für Teer und Erdölindustrie Berlin angegebenen Verfahren zur Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen.[3])

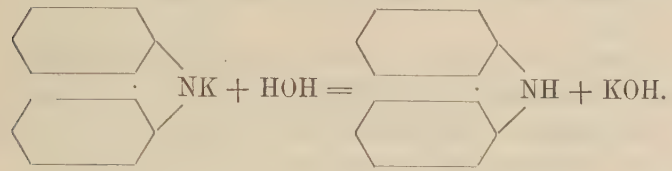
Hiernach wird das Rohanthracen mehreren Behandlungen unterworfen. Zunächst wird durch Schmelzen und partielles Kristallisieren ein etwa 40—50prozentiges Anthracen hergestellt. Letzteres wird mit Ätzkali bei ca. 260° geschmolzen. Dabei bilden sich zwei Schichten, die obere aus Anthracen, die untere aus flüssigem Karbazolkalium. Nach Gräbe kann also durch Waschen der unteren Schicht mit Wasser freies Karbazol erhalten werden. Da, wie schon eingangs erwähnt, das Fluoren ebenfalls eine

[1]) A. 191, 297. [2]) A. 202, 21.
[3]) Pat. Bl. 21, 868, D. R.-P. 111359, 8/4 99.

Kaliumverbindung eingeht, so sind diese Verbindungen, sowie Homologen derselben in der unteren Schicht zu vermuten.

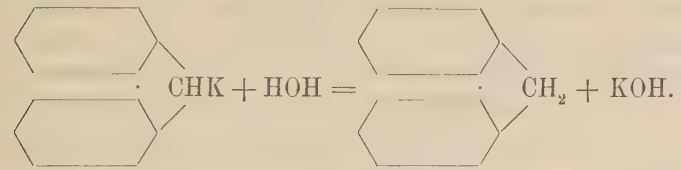
580 g dieser Schicht wurde mit der etwa vierfachen Menge Wasser unter Zugabe wenig Ätzkalis gekocht, wodurch eine Rückbildung des mit Kali verbundenen Kohlenwasserstoffes und Karbazols eintritt, so daß die reinen chemischen Verbindungen und KOH gebildet werden, gemäß den Formeln:

I.



Karbazolkalium — freies Karbazol

II.



Fluorenkalium — freies Fluoren.

Die entstandene Lauge wurde von unlöslichen chemischen Verbindungen abfiltriert (a) und letztere getrocknet.

a) Untersuchung des Rückstandes.

70 g desselben wurden im Destillationskolben mit 12 mm weitem Kondensationsrohr erhitzt. Bereits bei 65° begann eine lebhafte Sublimation weißer Blättchen, die einen Stich ins Gelbe zeigten. Hiebei machte sich eine bedeutende Wasserabspaltung bemerkbar. Die Temperatur stieg, die Sublimation nahm immer zu, bis bei ca. 200° die über dem Kondensationsrohr angesammelten sublimierten Blättchen schmolzen und in den Kolben zurückflossen. Nach einiger Zeit stieg der Thermometer plötzlich bis 330°, bei welcher Temperatur innerhalb 5 Grade der Rest

völlig überdestillierte. Es konnte angenommen werden, daß es sich hier wahrscheinlich um einen einheitlichen Körper handeln würde, dessen Siedepunkt bei ca. 335° (unkorr.) liegt. Der Rückstand betrug 15 g. Ein Teil der sublimierten Blättchen wurde aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, zeigte aber immer noch gelblich-weiße Farbe. Durch abermalige Sublimation konnten die Blättchen farblos erhalten werden. Sie zeigten:

1. Große Sublimationsfähigkeit.
2. Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe.
3. Schwerlöslichkeit in Alkohol, daraus auskristallisierbar.
4. Schmelzpunkt genau 238°.

Alle genannten Eigenschaften und insbesondere der Schmelzpunkt wiesen auf reines Karbazol hin.

Das bei 335° (unkorr.) übergehende Destillat hatte dunkelgelbe Farbe, welche bei einer zweiten Destillation gelblich-weißes Aussehen annahm. Ein Teil des Destillates wurde in einer Reibschale fein gepulvert und in Alkohol gelöst und daraus umkristallisiert. Hiebei erhielt ich:

1. Weiße glänzende Blättchen. Diese wurden nochmals aus Alkohol umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet, Schmelzpunkt 238°.

2. Eine Lösung (Filtrat von I). Das Filtrat wurde auf einer Schale in dem Wasserbad eingeengt und die nach dem Auskristallisieren erhaltenen Blättchen wie bei I behandelt. Sie hatten ebenfalls den Schmelzpunkt 238°.

3. Einen in Alkohol noch ungelösten Rückstand. Dieser wurde nach längerem Kochen mit Alkohol in Lösung gebracht und die auskristallisierenden Blättchen wie bei I behandelt. Schmelzpunkt 238°.

Hieraus folgt, daß auch das Destillat wohl nichts anderes als Karbazol sein dürfte, wodurch zugleich die Abwesenheit von Fluoren, sowie der Homologen beider Verbindungen in der unteren Schicht bewiesen wäre. Zugleich wies das Destillat dieselben Eigenschaften auf wie die übersublimierten Blättchen.

Elementaranalysen: Die Analysen lassen keinen Zweifel darüber bestehen, daß es sich sowohl bezüglich der übersublimierten Blättchen als auch des Destillates, welche zur Analyse zusammen verwendet wurden, um reines Karbazol handelt.

C und H, berechnet für einen Körper $C_{12}H_9N$.

		theoretisch
a) 0,0684 g enthielten:		
0,2154 g CO_2 — 0,0587 g	C : 85,81 % C,	C : 86,22 %,
0,0356 g H_2O — 0,0039 g	H : 5,70 % H,	H : 5,40 %,
b) 0,0996 g enthielten:		
0,3136 g CO_2 — 0,0856 g	C : 85,94 % C,	
0,0488 g H_2O — 0,0054 g	H : 5,42 % H.	

N, berechnet für einen Körper $C_{12}H_9N$.

a) 0,1079 g Substanz gaben 8,00 ccm N bei t = 16° und b = 718 mm
$C_{12}H_9N$, gefunden: 8,12 % N,
berechnet: 8,38 % N;

b) 0,0857 g Substanz gaben 6,4 ccm N bei t = 16° und b = 720 mm
$C_{12}H_9N$, gefunden: 8,19 % N.

b) Untersuchung der Lauge.

II.

Nachweis des Biphenols.

Bei Ausübung des im D. R.-P. Nr. 111359 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von hochprozentigem Anthracen finden sich in der Karbazolkalischmelze immer recht beträchtliche Mengen Phenole, welche beim Verdünnen mit Wasser in der Kalilauge gelöst bleiben. Durch partielles Fällen und Reinigen ist schon von Dr. Spilker ein gut kristallinischer Körper abgeschieden worden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ entspricht. Dieses o-o-Biphenol war bereits durch Barth,[1]) sowie durch Hodgkinson und Matthews[1]) bekannt geworden und zeigt den

[1]) Ann. d. Ch. 156, 96.

Schmelzpunkt 109°. Das 2,2'-Dioxybiphenyl[2]) wird erhalten durch Schmelzen von Biphenylenoxyd mit Ätzkali bei 200 bis 230° (wobei man das Oxyd am besten mit 5 Teilen Phenanthren vermischt).

Zum Nachweis des Biphenols in der Lauge verfuhr ich teilweise nach der bereits oben angegebenen Weise, indem ich die Lauge mit wenig Säure versetzte. Hiebei erhielt ich eine beträchtliche Menge brauner Flocken, die sich zusammenballten und nach dem Abfiltrieren an der Luft fest wurden. Durch Ausfällen der filtrierten Lauge mit genügender Menge Säure kann das Biphenol erhalten werden und zwar durch Aufnehmen desselben mit Äther. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein rotbraunes Öl, welches im Kolben erstarrt; dieses Öl wurde im Vakuum (unter Anwendung eines Claisenkolbens mit 12 mm weitem Kondensationsrohr) destilliert, wobei unter einem Druck von 11 mm bei 200° ein hellgelbes, strengflüssiges Öl überging, das sich beim Kochen in Toluol leicht löste. Aus Toluol kristallisierte das Biphenol in großen derben Kristallen, welche sich jedoch zur Analyse nicht eigneten, da sie noch beträchtliche Mengen Mutterlauge einschlossen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Toluol erhielt ich kleine Kristalle, die rosarote Farbe zeigten und genau den Schmelzpunkt 109° aufwiesen. Seine Löslichkeit in Äther und Alkohol war ziemlich beträchtlich, während es sich in Toluol erst beim Kochen löste. Ebenso ist es in Wasser schwer löslich. Diese Lösung wird durch Eisenoxyd tief dunkelrot-violett gefärbt. Aus kochendem Wasser erhält man es in wasserhaltigen Blättchen, die bei 73—75° schmelzen, jedoch im Exsikkator über Schwefelsäure unter Wasserabgabe verwittern. In kalter Sodalösung ist es leicht löslich. Mit Diazobenzol kombiniert, gibt es einen in Wasser schwerlöslichen roten Farbstoff, der Wolle gelb färbt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man Biphenoldiacetat, das den Schmelzpunkt 93° aufwies.

---

[1]) Chem. Society 1882, I, 168, Ann. d. Ch. 261, 332.

[2]) Beilstein, Ergänzungsband II, 600.

Die Analysen gaben folgende Werte:

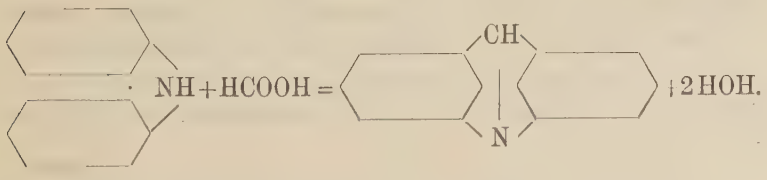
a) 0,1680 g enthielten: Analysen ber. für $C_{12}H_{10}O_2$
0,4768 g CO_2—0,1300 g C: 77,38% C, C: 77,42%,
0,0890 g H_2O—0,0098 g H: 5,83% H, H: 5,38%,
16,79% O, O: 17,20%.

b) 0,1514 g enthielten:
0,4274 g CO_2—0,1166 g C: 77,01% C,
0,0743 g H_2O—0,0083 g H: 5,48% H,
17,51% O.

Die beim Ansäuern der Lauge entstehenden braunen Flocken scheinen noch einen beträchtlichen Teil von Biphenol eingeschlossen zu halten, welches bei mehrmaligem Aufkochen der Flocken mit Kalilauge immer wieder in Lösung geht und nach der oben angegebenen Weise rein erhalten werden kann. Hiedurch wird die Ausbeute an Biphenol das an und für sich nur in verhältnismässig geringer Menge erhalten wurde, einigermaßen erhöht.

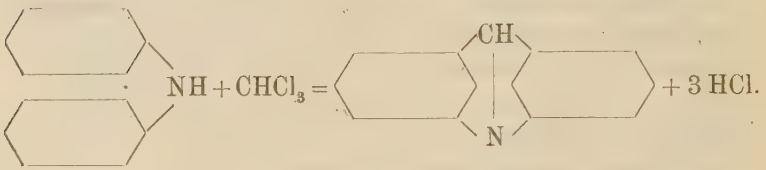
Nachweis des Akridins im Ausgangsmaterial.

Das Akridin wurde aus dem Steinkohlenteer von Gräbe und Caro[1]) gewonnen. Ferner wird es erhalten durch Glühen von Akridon[2]) $C_{13}H_{19}NO$ mit Zinkstaub. Beim Erhitzen von Formyldiphenylamin (C_6H_5) NCHO mit $ZnCl_2$ oder von Diphenylamin mit kristallisierter Oxylsäure und $ZnCl_2$.[3]) Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Ameisensäure und $ZnCl_2$.[4])

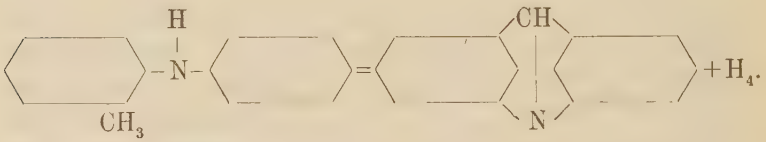


[1]) A. 158, 265. [2]) Gräbe, Logodzinski, B. 25, 1735.
[3]) Bernthsen, A. 224, 3. [4]) Bernthsen, A. 224, 3.

Aus Diphenylaminn Chloroform und Chloraluminium.[1])



Beim Durchleiten von Phenyl-o-Toluidin (aber nicht von Phenyl-p-Toluidin oder Benzilidenanilin) durch ein glühendes Rohr.[2])



Beim Erhitzen von 2,2'-Diaminobenzophenon $CO(C_6H_4NH_2)_2$ mit Zinkstaub.[3]) Bei der Destillation von -o-Aminodiphenylmethan über PbO.[4]) Entsteht neben Hydroakridin, bei der Reduktion von o-Nitrodiphenylmethan.[5]) In kleinen Mengen wird es erhalten beim Erhitzen von Benzaldehyd (Salizylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd) mit Anilin und $ZnCl_2$ auf 260°.[6]) In großen Mengen erhält man das Akridin durch Erhitzen von 20 g Salhydranilid $OHC_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ mit 25 g P_2O_5 auf 250°.[7]) Bei der Destillation von Benzylanilin durch ein rotglühendes Rohr.[8])

Zur Gewinnung des Akridins aus dem Rohmaterial behandelte ich 500 g desselben mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Basen in Lösung gingen. Diese hatte dunkelrote Farbe. Beim Fällen mit konzentrierter Natronlauge wurden die Basen wieder in Freiheit gesetzt. Durch Wasserdampfdestillation erhielt ich ein milchähnliches Destillat, aus dem sich nach einiger Zeit wohlausgebildete Nadeln ausschieden, die abfiltriert

---

[1]) O. Fischer, G. Körner, B. 17, 102. [2]) Gräbe, B. 17, 1370.
[3]) Städel, B. 27, 3364. [4]) O. Fischer, Schütte, B. 26, 3086.
[5]) O. Fischer, B. 28, 1335. [6]) Möhlau, B. 19, 2452.
[7]) Blau, M. 18, 124. [8]) Pictet, Gonset, C. 1897, I, 414.

und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Dadurch erhielt ich Kristalle in schönen rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 107°. Die stickstoffhaltige Verbindung sublimierte in Nadeln und war mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sie ist in heißem Wasser wenig löslich, dagegen leicht in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Ihre verdünnten Salzlösungen zeigten grünblaue Fluoreszenz. Staub und Dämpfe reizten heftig zum Nießen.

Alle diese Eigenschaften wiesen auf Akridin hin und ließen eine Bestimmung desselben auf elementaranalytischem Wege als überflüssig erscheinen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Abgesehen von dem die Gelbfärbung verursachenden Chrysogen und der vermutlichen Anwesenheit von Spuren Diphenyls ergab die nähere Untersuchung des Ausgangsmaterials den Nachweis bzw. die Reindarstellung und nähere Bestimmung folgender aromatischer Verbindungen:

Tabelle 12.

Lauf. Nr.	Aromatische Verbindungen	Chemische Zusammensetzung	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Kristallform
1	Akridin	$C_{13}H_9N$	üb. 360°	107°	lange Nadeln
2	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	351°	213°	große farblose Blättchen
3	Biphenol	$C_{12}H_{10}O_2$	315°	109°	derbe, teilw. durchwachsene Kristalle
4	Karbazol	$C_{12}H_9N$	351°	238°	glänzend weiße Blättchen
5	Chrysen	$C_{18}H_{12}$	üb. 400°	250°	goldglänzende Blättchen
6	Fluoren	$C_{13}H_{10}$	295°	113°	weiße Blättchen
7	Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	340°	98°	schwach fluoresz. Blättchen

Über die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist also folgendes zu sagen:

Dasselbe besteht außer den noch aufgefundenen aromatischen Verbindungen (siehe Tabelle 12) in der Hauptsache aus Phenanthren und Karbazol. In den Fraktionen unterhalb 300° finden sich neben Spuren von Diphenyl, geringe Mengen Fluoren, von 300 bis 340° hauptsächlich Phenanthren, ferner wenig Biphenol, sowie Anthracen; über 340° herrscht das Karbazol vor, daneben Anthracen und Akridin, während im Rückstand (über 400°) Chrysen erhalten wurde.

Was die einzelnen Schichten der Kalischmelze anlangt, so erhielt ich in der oberen Schicht insbesondere Phenanthren, ferner Fluoren, Anthracen, Chrysen und Spuren von Diphenyl.

Das vermutlich in der Fraktion 300—340° erhaltene Phosen ist jedenfalls ein Gemisch von Phenanthren und Anthracen.

Die untere Schmelze bestand im wesentlichen aus Karbazol, daneben wurden geringe Mengen Biphenol erhalten.

Merkwürdigerweise konnte das Fluoren, das ja beim Schmelzen mit KOH eine Kaliumverbindung bildet, aus der unteren Schmelze nicht erhalten werden, während ein Nachweis desselben in der oberen von KOH unangegriffenen Schicht, sowohl durch sein Oxydationsprodukt, das Diphenylenketon, als auch durch die Elementaranalyse ermöglicht wurde. Es folgt daraus, daß das Fluoren bei der Kaliumschmelze unangegriffen blieb. Ebenso konnte das Karbazol des öfteren in der oberen Schicht der Kalischmelze nachgewiesen werden. Ein Beweis, daß selbst bei mehrmaligem Schmelzen der unteren Schicht mit Kali, das Karbazol sich nicht vollständig in Karbazolkalium umsetzt.

S. 28 Z. 4 v. u. (Anm.) lies Atterberg statt Auerberg.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7

Reinigungsmethoden des Rohanthracens:

a) durch Behandeln mit Solvent-Naphta 7
b) „ Vermengen mit Paraffinöl 8
c) „ Behandeln mit Ölsäure 8
d) „ Lösen mittels der rohen Pyridinbasen 9
e) „ Behandeln mit schwefliger Säure 10
f) „ „ „ Acetonölen 11

II. Das Material 12

III. Verarbeitung des Ausgangsmaterials 13

1. Schmelzen des Ausgangsmaterials mit Kali 15

2. Isolation von Kohlenwasserstoffen aus der oberen Schicht 16

a) Prüfung auf Diphenyl 19
b) Nachweis des Fluorens 20
c) Vermutliche Anwesenheit des Synanthrens bzw. des Phosens 22
d) Nachweis des Phenanthrens 27
e) Nachweis des Anthracens 28
Wertbestimmung des Anthracens 30
f) Prüfung auf Pyren 33
g) Nachweis des Chrysens 33

3. Isolation aromatischer Verbindungen aus der unteren Schicht 34

a) Reingewinnung des Karbazols 34
b) Nachweis des Biphenols 37

4. Nachweis des Akridins im Ausgangsmaterial 39

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse 42